

Patent number: 3404632

Date of issue: 12.5.2003

Date of registration: 7.3.2003

Int. Cl. C01B 31/02

Application number: 5-500327

Date of filing: 22.5.1992

Patentee: Massachusetts
Institute of Technology

Inventors: Jack B. Howard
Thomas J. McKinnon

Title of the Invention: METHOD FOR PRODUCING FULLERENES

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The carbon content fuel in a flame in a burner chamber is burned, and a condensate or soot is generated.;

The collection point in the flame to the front face of a burner corresponding to the residence time (when the residence times differ, fullerene yield differs from a presentation) for choosing a presentation, in order to increase the yield of fullerene is chosen.;

At this collection point, it is independent or a flame to a condensate is taken out with soot.;

It is independent or condensing-with controlled cooling rate-this condensate; and the condensed condensates are collected with soot (the collected this condensate is independent or contains the fullerene generated in this flame with soot).;

How to manufacture ***** fullerene.

[Claim 2] The approach according to claim 1 of introducing an additive into a flame for improvement in fullerene production.

[Claim 3] The approach according to claim 2 chosen from the group in which said additive contains halogens and alkaline earth metal, alkali metal, and iron.

[Claim 4] The approach according to claim 1 by which said condensates are collected from the tail of a flame.

[Claim 5] The approach according to claim 1 by which said condensates are collected from the inner surface of a burner room.

[Claim 6] The method according to claim 1 of collecting said condensates from the interior of a flame.

[Claim 7] The method according to claim 6 of collecting said condensates from the interior of a flame by taking out a condensate out of a flame with a probe, and collecting said condensates in a trap.

[Claim 8] The approach according to claim 1 of collecting from a flame, condensing said condensate by that cause, and carrying to the point collecting in a flame, when said condensate pours in a refrigerant or chemical quenchant into a flame.

[Claim 9] The approach according to claim 1 the range of C70 / C60 ratio is 0.26-5.7.

[Claim 10] The approach according to claim 1 a pressure is reduced pressure.

[Claim 11] The approach according to claim 1 the range of flame temperature is 1400K-3000K.

[Claim 12] The approach according to claim 1 a flame is a soot generation flame.

[Claim 13] The approach according to claim 1 of being the flame with which a flame does not generate soot.

[Claim 14] The approach according to claim 1 a carbon content fuel is a hydrocarbon.

[Claim 15] The approach according to claim 1 a carbon content fuel is the product guided from a fossil fuel or it.

[Claim 16] The approach according to claim 1 a carbon content fuel is benzene.

[Claim 17] The approach according to claim 1 carbon/oxygen ratio is size from 0.5.

[Claim 18] The approach according to claim 1 solvent extraction, liquid chromatography, a gas chromatography, sublimation, or distillation separates fullerene from a condensate.

[Claim 19] The approach according to claim 1 a flame is a laminar flow or a turbulent flow.

[Claim 20] The approach according to claim 1 of including further introducing an additional fuel into a flame in the selected postflame region.

[Claim 21] The approach according to claim 1 a carbon content fuel is the product guided from a biomass fuel or it.

[Claim 22] The approach according to claim 1 a carbon content fuel is an aromatic series carbon content

fuel.

[Claim 23] The approach according to claim 1 a carbon content fuel is an oxygenated fuel.

[Claim 24] The approach according to claim 1 the carbon/oxygen ratio of a fuel and an oxidizer are size from 0.5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Background of invention This invention relates to a closing squirrel cage type carbon molecule well-known as buckminsterfullerene (Buckminsterfullerenes) or fullerene.

Fullerene was reported by Kroto et al. at first in the carbon steam generated by the laser radiation of graphite [Nature 318,162-164 (1985)]. Fullerene C₆₀ is the closing squirrel cage type carbon structure which has a football-like appearance including 20 membered-rings [six] and 12 membered-rings [five]. Since these compounds express the new kind of carbon other than two well-known gestalten, graphite, and diamonds, the scientific interest is attracted.

Fullerene has many important applications. The capacity which carries out inclusion of the metal cation into the structure suggests that it can be used as a catalyst in a industrial process. The potassium fullerene C₆₀ is a superconductor whose T_c is 11K. Fullerene C₆₀ front face tends to receive a chemical reaction, for example, hydrogenation, and fluorination. The fluorinated fullerene is expected as good lubricant.

By the cheap and efficient approach, the practicality of fullerene is checked by the ability not manufacturing the ingredient in large quantities, and is not fully demonstrated. recently, C₆₀ and C₇₀ fullerene came to be manufactured in large quantities by evaporation of the graphite by resistance heating -- " -- Krauschmer et al. Nature 347,354-358 (1990) -- . Since formation of the fullerene in soot generation flame (sooting flame) can use many data to these flames, it is very promising. The hydrogen which exists in soot generation flame is supposed that it is easy to form the aromatic series structure known as polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) including fullerene. Gerhardt et al. is [Chem. Phys. Lett. 137,306-310 (1989)] which has the same molecular weight as fullerene among a flame and which detected carbonaceous ion altogether. Existence of the neutral kind in a flame is not yet established clearly.

Outline of invention The purpose of this invention is offering the approach for compounding fullerene in a flame. The further purpose of this invention is offering the approach for optimizing the inversion to the fullerene of fuel carbon. The further purpose of this invention is offering the means for changing a fullerene presentation alternatively. The relative yield of the fullerene which have different molecular weight and the chemical structure is meant as a fullerene presentation.

In one mode of this invention, fullerene burns a carbon content compound in a flame, and it is manufactured by collecting the condensates (condensibles) of the flame. A condensate contains fullerene.

In another mode of this invention, fullerene burns a carbon content compound in a flame, and it is manufactured by collecting the condensates. Flame conditions are chosen so that fullerene yield may be optimized. A condensate contains fullerene.

Further, in another mode, a fullerene style burns a carbon content compound in a flame, and is manufactured by [of this invention] collecting the condensates. Flame conditions are chosen so that a fullerene presentation can be changed alternatively.

Condensates can be collected with soot, when it or soot exists. A condensate or soot is collectable from the interior of the tail of a flame to a flame, or the inner surface of the burner chamber which adheres during combustion. A condensate is collectable from the interior of a flame by taking out a condensate in a probe or a pipe and leading the flow to a trap. In actuation with a big scale, a pipe can also be cooled with a water jacket and a means to control a cooling rate is provided.

In a desirable embodiment, flame conditions are set up by controlling the residence time in a C/O ratio,

room pressure (chamber pressure), and a flame, dilution concentration, and a gas rate. An argon is a desirable diluent. Fullerene inversion of a fuel increases, so that it becomes an elevated temperature, room pressure falls and a C/O ratio increases. Fullerene yield and a presentation change depending on the residence time in a flame. However, the effectiveness is not monotonous.

In another embodiment of this invention, flame temperature is raised, and thereby, in order to raise fullerene yield, a flame is further supplied to energy from an external energy source. As a desirable energy source, electric resistance heating of an input style, microwave heating, discharge heating, and counterflow heating (countercurrent heating) are mentioned. The range of flame temperature is 1400K–3000K substantially.

In other embodiments, an additive can be included in a flame. By reducing the amount of the available hydrogen in a flame, an additive, for example, halogens, can be used in order to increase the inversion to the fullerene of a fuel. An additive, for example, alkali earth metals, alkaline metals, and iron can be included in a flame, in order to change the property of fullerene. It is added by fullerene and especially a potassium can generate a superconduction compound.

In other desirable embodiments, room pressure is reduced pressure. A flame may be soot generation flame and may be a flame which does not generate soot. A flame may be a laminar flow and may be a turbulent flow. A fuel is one of hydrocarbons, a fossil fuel, a biomass fuel, or a product guided from these. A C/O ratio is larger than 0.5, and preferably, it is within the limits of 0.72–1.07, and although diluent concentration is 0–40–mol% of within the limits substantially and can also be made still quicker still on a scale with a industrial gas rate, it is within the limits of 14 – 75 cm/s substantially. The yield of fullerene is 0.003 – 7% of range of total soot mass substantially. The yield of fullerene is 0.002 – 0.24% of range of fuel carbon substantially.

In another mode of this invention, room pressure is maintained near atmospheric pressure or the atmospheric pressure, and flame conditions make fullerene yield max and are controlled to acquire a desired fullerene presentation.

In order to give the further flexibility, a stable flame can be attained at the C/O ratio adjusted so that fullerene yield might be optimized, a C/H weight ratio, a pressure, diluent concentration, temperature, the residence time, and a gas rate. A fuel is introduced into a flame in the selected postflame region which the main flame combustion essentially completes. As long as a fuel generates fullerene under the conditions attained in a stable flame, it may be what kind of carbon content compound. Condensates are collected and fullerene is contained in this condensate. Thus, the conditions in which fullerene is formed are not governed by the requirements for flame stability.

Fullerene can be refined using the purification technique from the former. Solvent extraction can extract fullerene from soot. An extract can be refined further and a different fullerene fraction is separated using liquid chromatography, a gas chromatography, supercritical fluid chromatography, sublimation, or a distillation technique.

Easy explanation of a drawing Drawing 1 is the electron impact mass spectrum of a flame soot extract.

Drawing 2 is the high performance liquid chromatogram of a flame soot extract.

Drawing 3 is the UV–Vis (ultraviolet – visible) spectrum of C60 fullerene.

Drawing 4 is the UV–Vis spectrum of C70 fullerene.

Explanation of a desirable embodiment If the approach of this invention is followed, a benzene fuel will burn in a flame. Under the conditions of various range, soot samples are collected from a flame and a fullerene content and a presentation are analyzed using the technique from the former.

In the low voltage interior of a room equipped with the feed through (feed-through), the optical diagnostic equipment, and the probe for a window and viewing, the reverse mixolimnion style flame of the benzene and oxygen which have an argon diluent is stabilized on a water-cooled burner, and is exhausted by the reduced pressure pump. A flame lets it pass and is stabilized with the diameter of flat 70mm ahead displaced to homogeneity from the drill kappa burner (drilled copper burner) with which supply mixture is supplied. A flame is surrounded by the flame which does not generate the annular soot which gives a thermal shield, and the temperature of the interior and the concentration of a seed give mostly the about 1-dimensional core which changes only with the distance or the residence times from a burner front face. Although the burner was used for the nucleation of soot, and device research of growth before, the studied flame is about the type which can use temperature and the remarkable data about chemical composition.

The flame was made to generate under the conditions of various single strings in the following range. burner room pressure 1.60 – 13.35kPa; atom C/O ratio 0.72–1.07; -- diluent mol%0–30; -- 14–75cm/s in

gas rate in burner 298K Each flame was maintained for 1.6 to 2.8 hours.

The soot sample was produced on various experiment conditions. The soot sample was taken out from the flame also in the tail of a flame also in the predetermined distance from the burner in a flame using the probe, reduced pressure pump, and gas meter of Xtal combined with the room temperature filter. Soot was collected also from the inner surface of a burner chamber after each experiment again. It became clear using flame temperature and gas presentation information that the soot mass and the gas volume which were collected with the probe were equivalent to the soot yield of 0.8 – 12% of range of supply carbon among various flames.

The approach for analyzing the soot collected in various experiments was performed as indicated below. The soot sample was extracted and filtered by toluene using the ultrasonic bath at the room temperature. Evaporation to dryness of the solution from one of a sample was carried out, and the mass spectrometer analyzed it. A typical electron impact (EI) mass spectrum is shown in drawing 1. The direct insertion probe heated to 373K–673K was used in order to collect samples. EI mass spectrum showed the peak which has an isotopic ratio very near the isotopic ratio expected about C60 and C70, and showed that a soot sample contained the mixture of C60 and C70 which have the molecular ion in m/e 720 and 840, and the bivalence electric charge molecular ion in m/s 360 and 420, respectively. This conclusion was checked by the Fourier transform infrared spectroscopy about the KBr pellet sample of a soot extract. The spectrum containing the peak reported about fullerene C60 and C70 before and a peak in agreement was obtained. One as a result of [interesting] this analysis is that C70 / C60 ratio was farther [than the ratio (0.02–0.18) to which the resistance heating graphite sample of fullerene is reported] large. These differences emphasize the important effectiveness of processing the yield of fullerene, and the conditions about a presentation.

Fractionation of the toluene extract of a soot sample was carried out by the high performance liquid chromatography combined with the spectrophotometer diode array detector (DAD). The separation scheme currently proved to be effective in big PAH was used. The typical HPLC chromatogram about a toluene extract is shown in drawing 2. Separation was performed by the methanol-dichloromethane mobile phase using the octadecyl joint silica column. An absorption shaft gives the sum of absorption over the 236–500nm wavelength section. The shown large band DAD resonance is proportional about to the mass about PAH. displaying -- having had -- C – 60 -- and -- C – 70 -- a peak -- respectively -- C -- 60 -- and -- C -- 70 -- fullerene -- a kind -- ***** -- being well-known -- a peak -- very much -- agreeing -- ultraviolet -- (-- UV --) -- a spectrum -- having given . It seems that it relates to fullerene structurally although the peak displayed as a, b, and c gives UV spectrum which can be returned to neither of the well-known PAH(s). One or more [of these satellite peaks] was what usually exists in the chromatogram of the soot extract containing fullerene.

In order to obtain the ultraviolet-visible-spectrum (UV-Vis) spectrum of a large band, the solution from the HPLC fraction of a soot extract was condensed by evaporation, and the HPLC mobile phase was permuted by the decalin of a spectrum grade. The UV-Vis spectrum of C-60 and C-70 peak was obtained using the spectrophotometer. [J. which was the same as that of the thing about C60 and C70 which were reported by Ajie et al. in viewing respectively They are Phys.Chem.94 and 8630–8633(1990)].

The mass spectrum of the HPLC fraction considered to be C60 and C70 was obtained using the equipment and the technique which were mentioned above. C-60 peak gave the mass spectrum which has all the properties it was reported that C60 fullerene was. Said mass spectrum gave the molecule base peak to m/e 720, and did not show loss of hydrogen, but had remarkable bivalence electric charge molecular ion in m/e 360. Similarly, C-70 peak gave the mass spectrum which has the property which agrees with the mass spectrum released about C70 very much, contained the molecule base peak in m/e 840, and gave the bivalence electric charge molecular ion peak to m/e 420. Therefore, identification of the HPLC peak suggested with a UV-Vis spectrum is checked with a mass spectrum. Including weight measuring of C60 and C70, subsequently, the HPLC method was used in order to analyze the toluene extract from all soot samples.

The yield of C60+C70 about various samples, and C70 / C60 ratio are reported. The yield of C60+C70 generated under various flame conditions is 0.003 – 7% of the mass of soot, and this is compared with 1 – 14% from graphite evaporation. The greatest yield equivalent to 702.2g of C60+C per 0.24% or combustion kilogram benzene of fuel carbon was obtained by 49.1cm/s in the pressure of 20torr, and gas rate of the burner in the argon 10% C/O ratios 0.995 and 298K. Flame temperature was about 1800K. When these results and the capacity to scale up a combustion reaction machine are given, flame composition is an exception method which excites the interest for fullerene manufacture.

The relation between flame conditions, the last fullerene yield, and a presentation is complicated. The factor which affects the last presentation of soot is specified as the residence time in a C/O ratio, room pressure, diluent concentration, and a flame, flame temperature, and a gas rate. It was observed that C60+C70 yield is so high that a C/O ratio is so high that a pressure is generally so low that temperature is high. However, effectiveness is not monotonous.

For example, if a pressure is reduced, it will suggest that the yield of C60+C70 increases. However, in order to reduce a pressure, there is a minimum, and if it is exceeded, yield will fall. Low voltage reduces the rate of flow of the mass which passes along a flame, thereby, reduces temperature and has effect which is not desirable on fullerene yield.

Similarly, theoretically, all hydrocarbons are usable as fuel sources for fullerene composition. However, rather than other things, a certain thing burns at an elevated temperature, and has a C/H weight ratio with a certain high thing. Selection of a fuel fully affects fullerene yield and a presentation.

Although samples were collected in the location where burner chambers differ, this means that the residence times in a flame differ. By the various residence times, various fullerene yield and a presentation were observed about the sample. A fullerene inversion profile can be generalized as a function of the residence time in a flame, and condensates can be alternatively collected by the time amount equivalent to the yield by which desired fullerene was optimized, and a presentation.

These parameters are important for the last fullerene yield and a presentation, and in order to compound fullerene efficiently, in case fullerene manufacture is made into max, it should recognize that it is necessary to pay attention to the competition effectiveness of various processing parameters.

The range of C70 / C60 ratio about various flame conditions was 0.26–5.7 to GURAFITO evaporation being 0.02–0.18. This ratio about the above-mentioned conditions of maximum C60+C70 yield was 0.86. By setting up flame conditions, the capacity which the yield of C70 is increased and controls C70 / C60 ratio differs from a graphite evaporation technique remarkably.

The maximum yield of fullerene is not produced by the flame which generates very a lot of soot. Moreover, fullerene yield increases with the rise of temperature, and the fall of a pressure under the conditions from which the same change produces low soot yield. These inclinations in data reflect the substantial difference during formation and the destructive reaction of fullerene as compared with them of soot.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

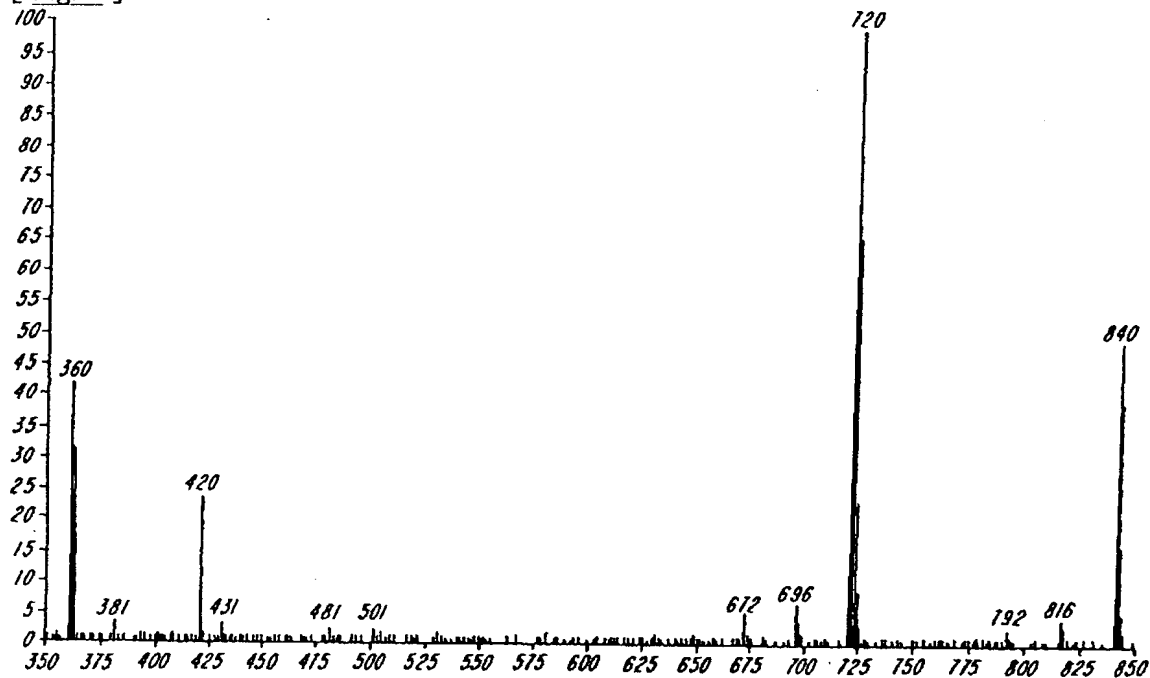
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

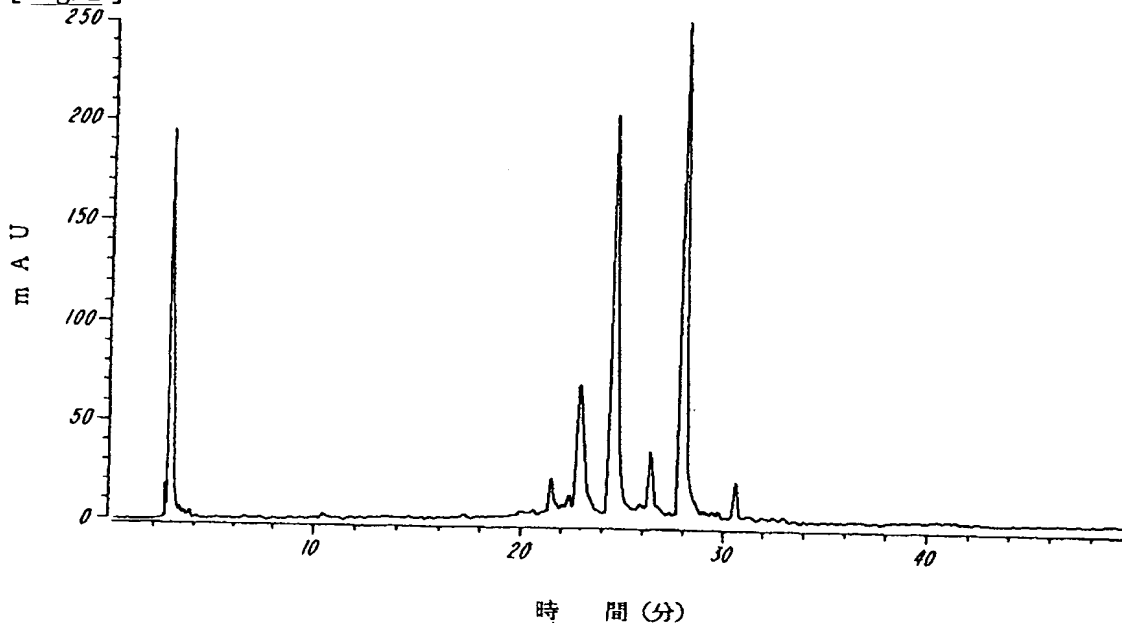
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

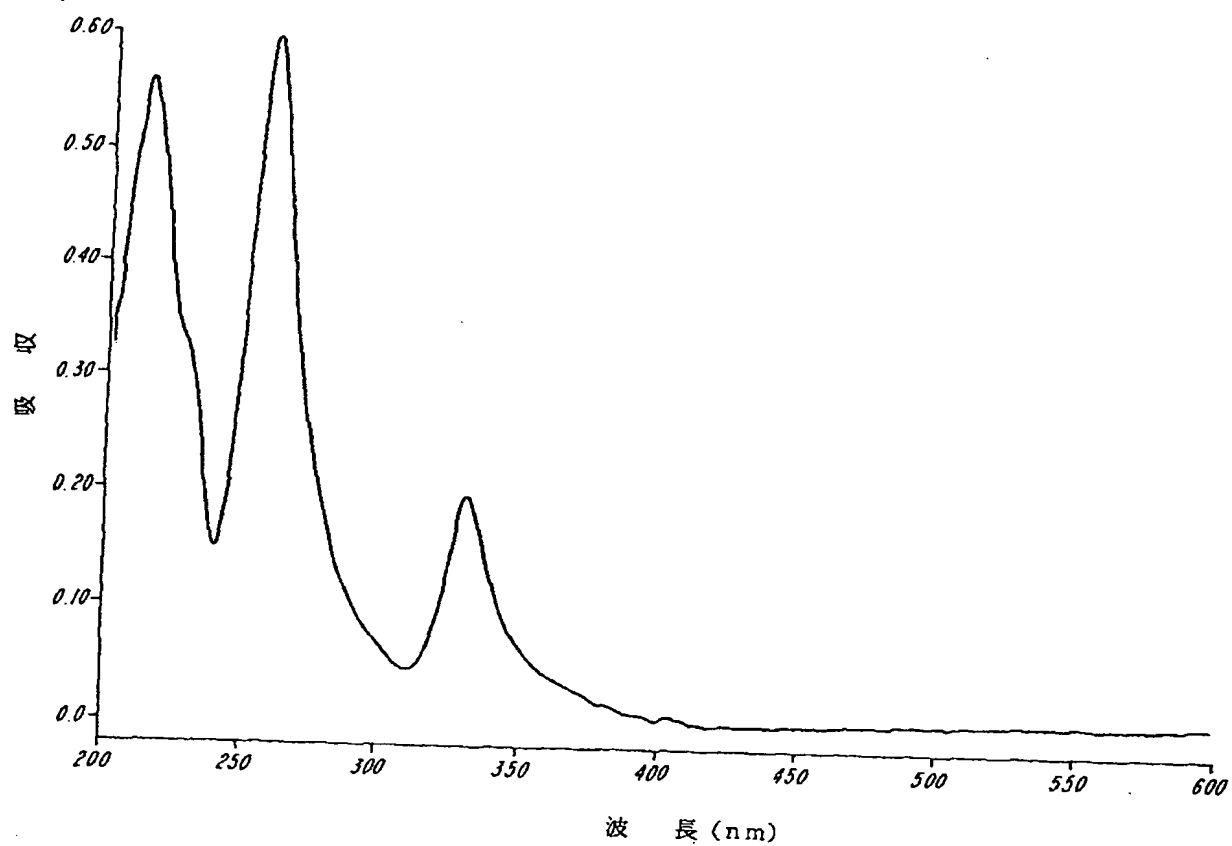
[Fig. 1]



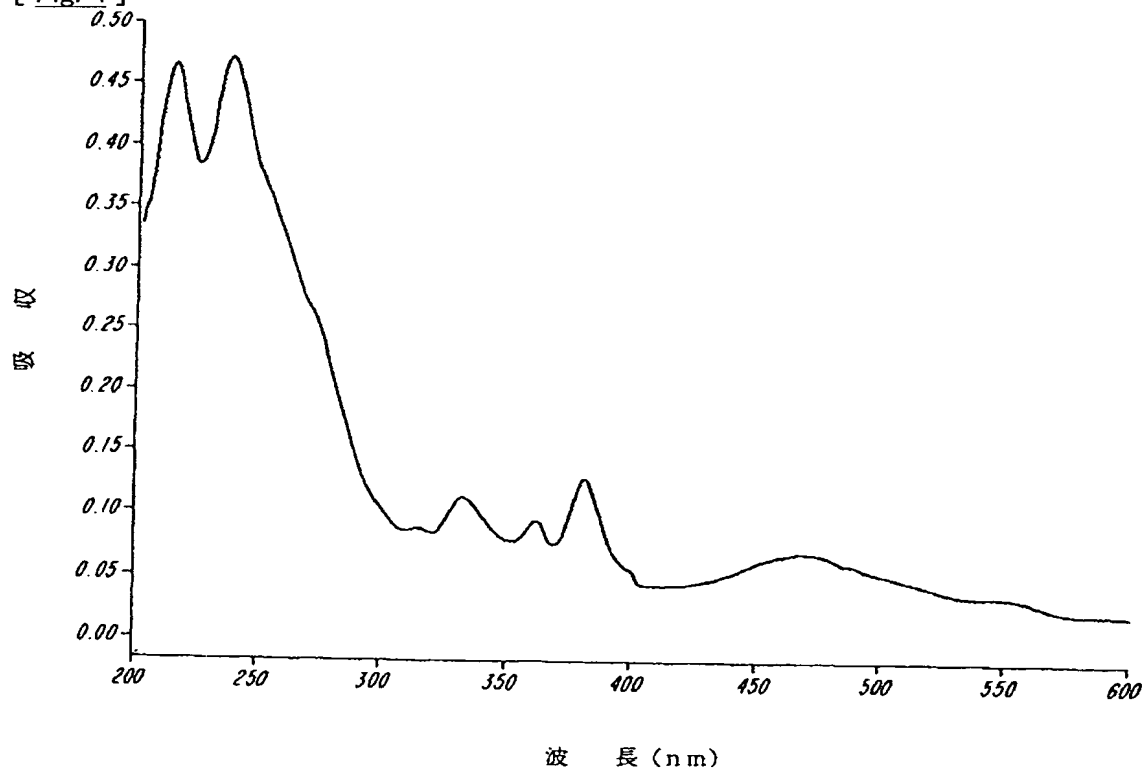
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3404632号

(P3404632)

(45) 発行日 平成15年 5 月12日 (2003. 5. 12)

(24) 登録日 平成15年 3 月 7 日 (2003. 3. 7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F

請求項の数24(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-500327

(86) (22) 出願日 平成4年 5 月22日 (1992. 5. 22)

(65) 公表番号 特表平6-507879

(43) 公表日 平成6年 9 月 8 日 (1994. 9. 8)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 9 2 / 0 4 3 5 0

(87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 2 0 6 2 2

(87) 国際公開日 平成4年11月26日 (1992. 11. 26)

審査請求日 平成11年 5 月17日 (1999. 5. 17)

(31) 優先権主張番号 7 0 5, 3 1 0

(32) 優先日 平成3年 5 月24日 (1991. 5. 24)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

前置審査

(73) 特許権者 591013573

マサチューセッツ・インスティテュー
ト・オブ・テクノロジー

MASSACHUSETTS INST
ITUTE OF TECHNOLOG
Y

アメリカ合衆国マサチューセッツ州
02139, ケンブリッジ, マサチューセ
ッツ・アベニュー 77

(72) 発明者 ハワード, ジャック・ビー

アメリカ合衆国マサチューセッツ州
01890, ウィンチェスター, セントラ
ル・ストリート 24

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外4名)

審査官 宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルレン類を製造するための方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バーナチェンバ中の火炎中炭素含有燃料を
燃焼し凝縮物又は煤を生成すること；

フラーレンの収量を増大させるための及び／又は組成を
選択するための滞留時間（滞留時間が異なるとフラーレ
ン収量と組成が異なる）に対応する、バーナの表面に対
する火炎中における収集地点を選択すること；

該収集地点において火炎から凝縮物を単独で又は煤とと
もに取り出すこと；

制御された冷却速度で該凝縮物を凝縮すること；及び
凝縮された凝縮物を単独で又は煤とともに収集すること
（該収集された凝縮物は単独で又は煤とともに該火炎中
において生成したフラーレンを含む）；

を含むフラーレンを製造する方法。

【請求項2】 フラーレン生産の向上のために火炎中に添

2

加剤を導入する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記添加剤が、ハロゲン類およびアルカリ
土類金属、アルカリ金属ならびに鉄を含む群から選択さ
れる請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記凝縮物が火炎の末尾から収集される請
求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記凝縮物がバーナー室の内部表面から収
集される請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記凝縮物を火炎内部から収集する請求項
1に記載の方法。

【請求項7】 ブローブにより火炎中から凝縮物を取り出
し、前記凝縮物をトラップ中に収集することにより、前
記凝縮物を火炎内部から収集する請求項6に記載の方
法。

【請求項8】 前記凝縮物が冷媒または化学的な急冷剤を

火炎中に注入することにより火炎から収集し、それにより前記凝縮物を凝縮し火炎中収集点に運ぶ請求項1に記載の方法。

【請求項9】 C_0/C_1 比が0.26～5.7の範囲である請求項1に記載の方法。

【請求項10】圧力が減圧である請求項1に記載の方法。

【請求項11】火炎温度が1400K～3000Kの範囲である請求項1に記載の方法。

【請求項12】火炎が煤生成火炎である請求項1に記載の方法。

【請求項13】火炎が煤を生成しない火炎である請求項1に記載の方法。

【請求項14】炭素含有燃料が炭化水素である請求項1に記載の方法。

【請求項15】炭素含有燃料が化石燃料またはそれから誘導される生成物である請求項1に記載の方法。

【請求項16】炭素含有燃料がベンゼンである請求項1に記載の方法。

【請求項17】炭素/酸素比が0.5より大である請求項1に記載の方法。

【請求項18】溶剤抽出、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、昇華または蒸留によって、フラレーンを凝縮物から分離する請求項1に記載の方法。

【請求項19】火炎が層流または乱流である請求項1に記載の方法。

【請求項20】選択されたポスト火炎域において追加燃料を火炎中に導入することをさらに含む請求項1に記載の方法。

【請求項21】炭素含有燃料がバイオマス燃料またはそれから誘導される生成物である請求項1に記載の方法。

【請求項22】炭素含有燃料が芳香族炭素含有燃料である請求項1に記載の方法。

【請求項23】炭素含有燃料が含酸素燃料である請求項1に記載の方法。

【請求項24】燃料と酸化剤の炭素/酸素比が0.5より大である請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

本発明は、バックミンスターフラレーン類(Buckminsterfullerenes)またはフラレーン類として公知の閉鎖カゴ形炭素分子に関するものである。

フラレーン類は、最初、Kroto et al.により、グラファイトのレーザ放射によって生成する炭素蒸気中で報告された[Nature 318, 162-164 (1985)]。フラレーン C_{60} は、20個の6員環と12個の5員環を含み、サッカーボール状の外観を有する閉鎖カゴ形炭素構造物である。これらの化合物は、2つの公知の形態、グラファイトとダイヤモンド以外の炭素の新しい類を表すので、科学的な関心を集めている。

フラレーン類は、多くの重要な用途を有する。その構造中に金属カチオンを包接する能力は、工業的なプロセスにおいて、触媒として使用できることを示唆する。カリウムフラレーン C_{60} は、 T_c が11Kである超伝導体である。フラレーン C_{60} 表面は、化学反応、例えば、水素化およびフッ素化を受けやすい。フッ素化されたフラレーン類は、良好な滑剤として期待されている。

フラレーン類の実用性は、安価で、効率的な方法により、その材料を大量に製造できないことにより阻害され、十分に発揮されていない。最近、 C_{60} および C_{70} フラレーン類は、抵抗加熱によるグラファイトの気化により、大量に製造されるようになった[Krautshmer et al. Nature 347, 354-358 (1990)]。煤生成炎(sooting flame)中のフラレーン類の形成は、これらの火炎に対して、多くのデータが使用できるので、非常に有望である。煤生成炎中に存在する水素は、フラレーン類も含め多環芳香族炭化水素(PAH)として知られる芳香族構造物を形成しやすいとされている。Gerhardt et al.は、火炎中、フラレーン類と同じ分子量を有する全て炭素のイオン類を検出した[Chem. Phys. Lett. 137, 306-310 (1989)]。火炎中における中性種の存在は、未だ、明確には、確立されていない。

発明の概要

本発明の目的は、火炎中において、フラレーン類を合成するための方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、燃料炭素のフラレーンへの転化を最適化するための方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、フラレーン組成を選択的に変化させるための手段を提供することである。フラレーン組成とは、異なる分子量と化学構造とを有するフラレーン類の相対的な収率を意味する。

本発明の一つの態様においては、フラレーン類は、炭素含有化合物を火炎中で燃焼し、その火炎の凝縮物(condensibles)を収集することにより、製造される。凝縮物は、フラレーン類を含有する。

本発明のもう一つの態様において、フラレーン類は、炭素含有化合物を火炎中で燃焼し、その凝縮物を収集することにより、製造される。火炎条件は、フラレーン収率が最適化されるように選択される。凝縮物は、フラレーン類を含有する。

本発明のさらにもう一つの態様において、フラレーン流は、炭素含有化合物を火炎中で燃焼し、その凝縮物を収集することにより、製造される。火炎条件は、フラレーン組成を選択的に変化させることができるように、選択される。

凝縮物は、そのみ、または、煤が存在する場合には、煤とともに収集することができる。凝縮物または煤は、火炎の末尾から、火炎の内部から、あるいは、燃焼中に付着するバーナチャンバの内部表面から収集することができる。凝縮物は、グローブまたはパイプで凝縮物

を取り出し、その流れをトラップに導くことにより、火炎内部から収集することができる。大きなスケールでの操作においては、パイプは、水ジャケットで冷却することでもでき、冷却速度を制御する手段を具備する。

好ましい実施態様においては、火炎条件は、C/O比、室圧 (chamber pressure)、火炎中の滞留時間、希釈濃度およびガス速度を制御することにより、設定される。アルゴンは、好ましい希釈剤である。燃料のフラレーン転化は、高温になる程、室圧が低下する程、C/O比が増大する程、増大する。フラレーン収率および組成は、火炎中の滞留時間に依存して変化する。しかし、その効果は、単調ではない。

本発明のもう一つの実施態様においては、火炎温度を上昇させ、それにより、フラレーン収率を向上させるために、外部エネルギー源から、火炎をさらにエネルギーが供給される。好ましいエネルギー源としては、入力流の電気抵抗加熱、マイクロウェーブ加熱、放電加熱および向流加熱 (countercurrent heating) が挙げられる。火炎温度は、実質的に、1400K~3000Kの範囲である。

その他の実施態様において、添加物を火炎に含ませることができる。添加物、例えば、ハロゲン類は、火炎中の有効水素の量を低下させることにより、燃料のフラレーンへの転化を増大させるために使用することができる。添加物、例えば、アルカリ土類金属類、アルカリ金属類および鉄は、フラレーンの性質を変えるために火炎に含ませることができる。特に、カリウムは、フラレーンに添加され、超伝導化合物を生成することができる。

その他の好ましい実施態様において、室圧は、減圧である。火炎は、煤生成炎であってもよく、煤を生成しない火炎であってもよい。火炎は、層流であってもよく、乱流であってもよい。燃料は、いずれかの炭化水素、化石燃料、バイオマス燃料、または、これらから誘導される生成物である。C/O比は、0.5よりも大きく、好ましくは、実質的に、0.72~1.07の範囲内であり、希釈剤濃度は、実質的に、0~40モル%の範囲内であり、さらに、ガス速度は、工業的なスケールでは、さらに速くすることもできるが、実質的に、14~75cm/sの範囲内である。フラレーン類の収率は、実質的に、全煤質量の0.003~7%の範囲である。フラレーン類の収率は、実質的に、燃料炭素の0.002~0.24%の範囲である。

本発明のもう一つの態様において、室圧は、大気圧または大気圧近傍に維持され、火炎条件は、フラレーン収率を最大にし、所望のフラレーン組成を得るように制御される。

さらなる柔軟性を付与するために、安定な火炎は、フラレーン収率を最適化するように調整されたC/O比、C/H比、圧力、希釈剤濃度、温度、滞留時間およびガス速度で達成することができる。燃料は、主火炎燃焼が本質的に完了する選択されたポスト火炎域で火炎に導入され

る。燃料は、安定な火炎中で達成される条件下で、フラレーン類を生成するものであれば、いかなる炭素含有化合物であってもよい。凝縮物は、収集され、この凝縮物には、フラレーン類が含まれる。このように、フラレーン類が形成される条件は、火炎の安定性の要件によって支配されない。

フラレーン類は、従来からの精製技術を用いて精製することができる。フラレーン類は、煤から溶剤抽出によって抽出することができる。抽出物は、さらに、精製することができ、異なるフラレーン画分は、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、超臨界流体クロマトグラフィ、昇華または蒸留技術を用いて、分離される。図面の簡単な説明

図1は、火炎煤抽出物の電子衝撃マスペクトルである。

図2は、火炎煤抽出物の高性能液体クロマトグラムである。

図3は、C₆フラレーンのUV-Vis (紫外-可視) スペクトルである。

図4は、C₆フラレーンのUV-Visスペクトルである。好ましい実施態様の説明

本発明の方法に従えば、ベンゼン燃料は、火炎中で燃焼する。種々の範囲の条件下で、火炎から煤試料が収集され、従来からの技術を用いて、フラレーン含量および組成が分析される。

アルゴン希釈剤を有するベンゼンと酸素との予備混合層流火炎は、ウインドウおよび目視用のフィードスルー (feed-through)、光学的な診断装置およびブローブを備えた低圧室内において、水冷バーナ上で安定化され、減圧ポンプに排気される。火炎は、それを通して、供給混合物が供給されるドリルカップバーナ (drilled copper burner) から前方に均一に変位したフラット70mm径で安定化される。火炎は、熱遮蔽を付与する環状の煤を生成しない火炎により取り囲まれ、ほぼ、その内部の温度および種の濃度が、バーナ表面からの距離または滞留時間によってのみ変化する、ほぼ一次元のコアを与える。バーナは、以前は、煤の核形成および成長の機構研究に使用されていたが、研究された火炎は、温度および化学組成についてのかなりのデータが使用できるタイプについてである。

以下の範囲におよび種々の一連の条件下で火炎を生成させた。バーナ室圧1.60~13.35kPa; 原子C/O比0.72~1.07; 希釈剤モル% 0~30; バーナ298Kにおけるガス速度14~75cm/s。各火炎は、1.6~2.8時間維持した。

種々の実験条件で煤試料を作製した。煤試料は、火炎内のバーナからの所定距離においても、火炎の末尾においても、室温フィルターに結合された水晶のブローブ、減圧ポンプおよびガスメータを用いて、火炎から取り出した。煤は、また、各実験後、バーナチャンバの内部表面からも収集した。火炎温度およびガス組成情報を用い

て、種々の火炎中、プローブで収集された煤質量およびガス体積は、供給炭素の0.8~12%の範囲の煤収率に相当することが判明した。

種々の実験において収集される煤を分析するための方法は、以下に記載する通りに行われた。煤試料は、室温で超音波浴を用いてトルエンで抽出され、濾過された。試料の一つからの溶液は、蒸発乾固させて、質量分析計で分析した。典型的な電子衝撃(EI)質量スペクトルを図1に示す。373K~673Kに加熱した直接挿入プローブは、試料を収集するために使用した。EI質量スペクトルは、 C_6 および C_7 について予想される同位体比に非常に近い同位体比を有するピークを示し、煤試料が、それぞれ、 $m/e720$ および 840 における分子イオンと、 $m/s360$ および 420 における二価荷電分子イオンとを有する C_6 および C_7 の混合物を含有することを示した。この結論は、煤抽出物のKBrペレット試料についてのフーリエ変換赤外分光法によっても確認された。フラーレン C_6 および C_7 について以前に報告されたピークと一致するピークを含有するスペクトルが得られた。この分析の興味深い結果の一つは、 C_7/C_6 比が、フラーレンの抵抗加熱グラ

ファイト試料について報告されている比(0.02~0.18)よりもはるかに大きかったことである。これらの差は、フラーレン類の収率および組成についての条件を処理する重要な効果を強調するものである。

煤試料のトルエン抽出物は、分光光度計ダイオードアレイディテクター(DAD)に結合させた高性能液体クロマトグラフィで分画した。大きなPAHに有効であると証明されている分離スキームが使用された。トルエン抽出物についての典型的なHPLCクロマトグラムを図2に示す。分離は、オクタデシル結合シリカカラムを用いてメタノール-ジクロロメタン移動相で行った。吸収軸は、236~500nmの波長区間にわたって吸収の和を与える。示された広いバンドDAD共鳴は、PAHについての質量に対しておおよそ比例する。表示されたC-60およびC-70ピークは、それぞれ、 C_6 および C_7 。フラーレン類について公知のピークに非常に合致する紫外(UV)スペクトルを与えた。a,b,cと表示したピークは、いずれの公知のPAHにも帰すことのできないUVスペクトルを与えるが、構造的には、フラーレン類に関連するようである。これらのサテライトピークの一以上は、普通、フラーレン類を含有する煤抽出物のクロマトグラムに存在するものであった。

広いバンドの紫外-可視スペクトル(UV-Vis)スペクトルを得るためには、煤抽出物のHPLC画分からの溶液を蒸発により濃縮し、HPLC移動相をスペクトル等級のデカリンで置換した。C-60およびC-70ピークのUV-Visスペクトルは、分光光度計を用いて得られた。図3および図4に示したスペクトルは、それぞれ、Ajie et al.によって報告された C_6 および C_7 についてのものと目視的に同一であった[J. Phys. Chem. 94, 8630-8633 (199

0)]。

C_6 および C_7 であると考えられるHPLC画分のマスペクトルは、前述した装置および技術を用いて得られた。C-60ピークは、 C_6 。フラーレンの報告された全ての特性を有するマスペクトルを与えた。前記マスペクトルは、 $m/e720$ に分子ベースピークを与え、水素の損失を示さず、 $m/e360$ に著しい二価荷電分子イオンを有した。同様に、C-70ピークは、 C_7 。について公表されたマスペクトルと非常に合致する特性を有するマスペクトルを与え、 $m/e840$ に分子ベースピークを含有し、 $m/e420$ に二価荷電分子イオンピークを与えた。したがって、UV-Visスペクトルによって示唆されるHPLCピークの同定は、マスペクトルにより確認される。HPLC法は、 C_6 。および C_7 。の重量検量を含めて、ついで、煤試料全てからのトルエン抽出物を分析するために使用した。

種々の試料についての C_6 。+ C_7 。の収率および C_7/C_6 。比を報告する。種々の火炎条件下で生成する C_6 。+ C_7 。の収率は、煤の質量の0.003~7%であり、これは、グラファイト気化からの1~14%と比較される。燃料炭素の0.24%または燃焼キログラムベンゼン当たりの C_6 。+ C_7 。2.2グラムに相当する最大の収率は、20torrの圧力、アルゴン10%でのC/O比0.995、298Kでのバーナのガス速度49.1cm/sで得られた。火炎温度は、ほぼ1800Kであった。これらの結果と燃焼反応器をスケールアップする能力とを与えると、火炎合成は、フラーレン類製造用の興味をそそる別法である。

火炎条件と最終フラーレン収率および組成との間の関係は複雑である。煤の最終組成に影響を及ぼすファクタは、C/O比、室圧、希釈剤濃度、火炎中の滞留時間、火炎温度およびガス速度として特定される。一般に、温度が高い程、圧力が低い程、そして、C/O比が高い程、 C_6 。+ C_7 。収率が高いことが観測された。しかし、効果は単調ではない。

例えば、圧力を低下させると、 C_6 。+ C_7 。の収率が増大することを示唆する。しかし、圧力を低下させるには、下限があり、それを越えると収率が低下する。低圧は、火炎を通る質量の流速を低下させ、それにより、温度を低下させ、フラーレン収率に好ましくない影響を与える。

同様に、理論的には、あらゆる炭化水素が、フラーレン合成のための燃料源として使用可能である。しかし、あるものは、他のものよりも高温で燃焼し、あるものは、高いC/H比を有する。燃料の選択は、フラーレン収率および組成に十分に影響を及ぼす。

試料は、バーナチャンバの異なる位置で収集したが、これは、火炎中の滞留時間が異なることを表す。種々の滞留時間で、試料につき、種々のフラーレン収率および組成が観測された。フラーレン転化プロファイル火炎中の滞留時間の関数として一般化し、所望のフラーレンの最適化された収率と組成とに相当する時間で凝縮物を

選択的に収集することができる。

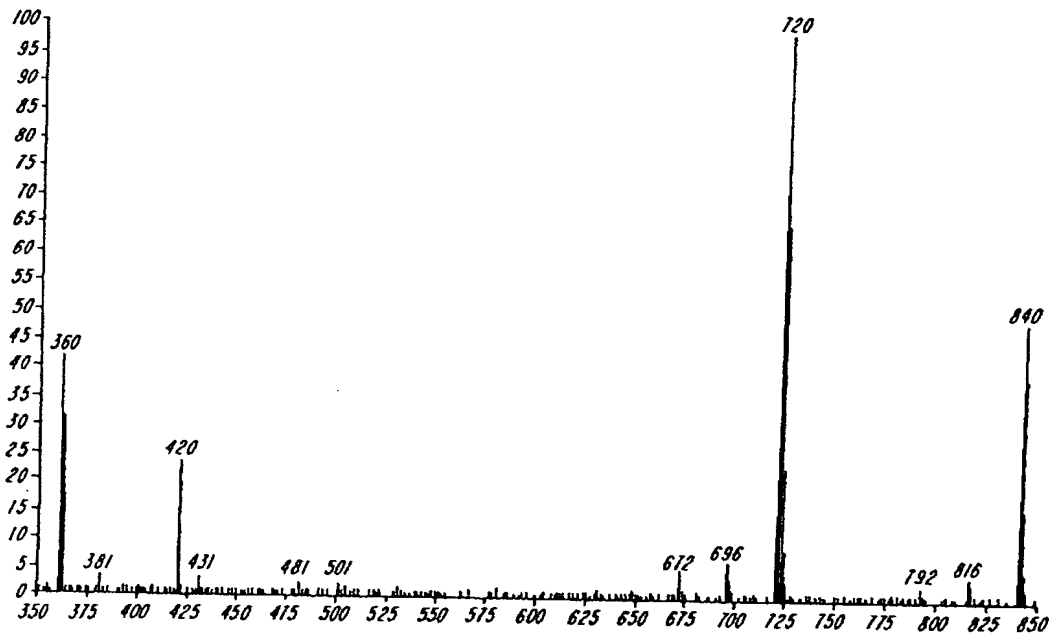
これらのパラメータが最終フラーレン収率および組成に重要であり、フラーレン類を効率よく合成するためには、フラーレン製造を最大にする際に種々の処理パラメータの競争効果に注意を払う必要があることを認識すべきである。

種々の火炎条件についての C_7/C_6 比は、グラファイト気化が0.02~0.18であるのに対して、0.26~5.7の範囲であった。最大 $C_6 + C_7$ 収率の上記条件についてのコ*

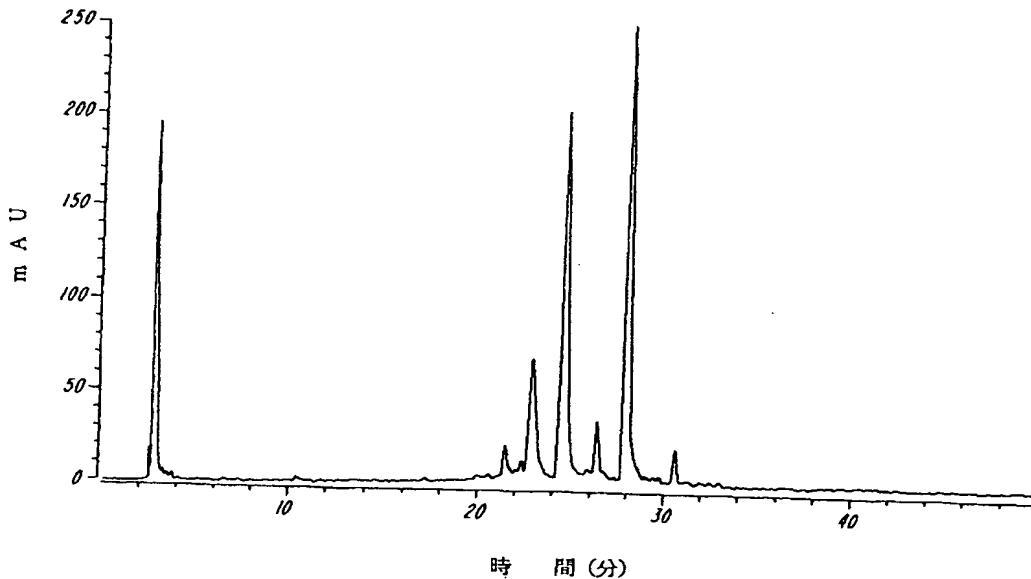
*の比は、0.86であった。火炎条件を設定することにより、 C_7 の収率を増大させ、 C_7/C_6 比を制御する能力は、グラファイト気化技術とは著しく異なる。

フラーレン類の最大収率は、非常に多量の煤を生成する火炎では生じない。また、フラーレン収率は、同様の变化が低い煤収率を生ずる条件下では、温度の上昇、圧力の低下とともに増大する。データ中のこれらの傾向は、煤のそれらと比較してフラーレン類の形成および破壊反応間の実質的な違いを反映するものである。

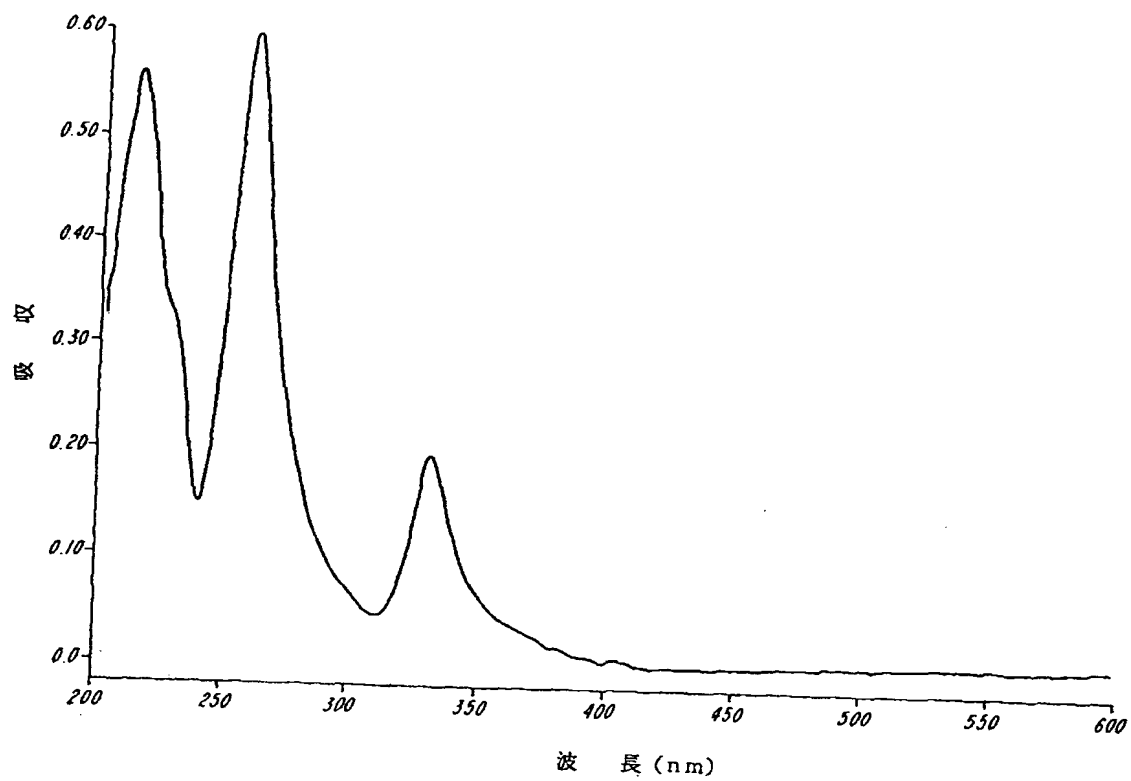
【第1図】



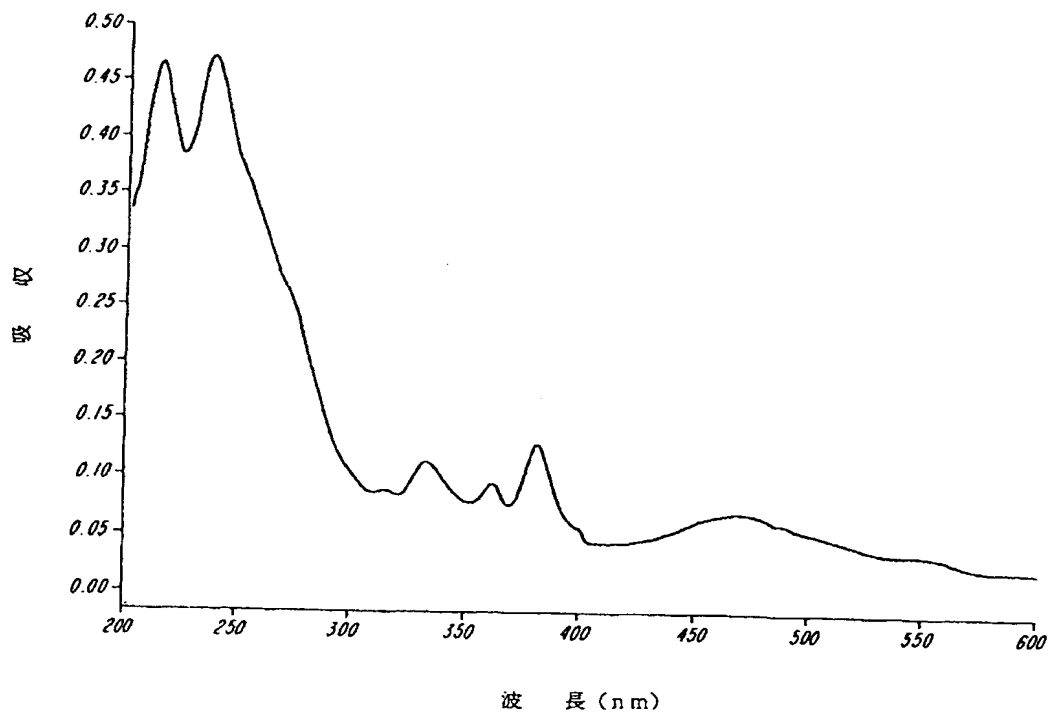
【第2図】



【第3図】



【第4図】



フロントページの続き

(72)発明者 マッキンノン, ジェイ・トーマス
 アメリカ合衆国コロラド州80304, ボウ
 ルダー, ドゥーイ・アベニュー 6035

(56)参考文献 Mckinnon et al. " C
 ombusion Synthesis
 of Buckminster
 Nature 第318巻 6042号
 (1985) p. 395-401
 J. Am. Chem. Soc. 第107
 巻 (1985) p. 7779-7780
 Nature 第350巻 (4月 1991)
 p. 600-601

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C01B 31/02
J I C S T ファイル (J O I S)
I N S P E C (D I A L O G)